

10/530289
Rec'd PCT/PTO 05 APR 2005

PCT/JP03/17048

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月27日

REC'D 19 FEB 2004

WIPO PCT

出願番号
Application Number: 特願 2002-381014

[ST. 10/C]: [JP 2002-381014]

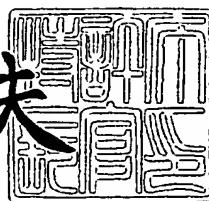
出願人
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2004-3006442

【書類名】 特許願
【整理番号】 31-2878
【提出日】 平成14年12月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/14
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 五十嵐 達也
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 渡辺 宰輔
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 伊勢 俊大
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 岡田 久
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機電界発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層中に少なくとも一つの電子注入輸送化合物と、少なくとも一つの正孔注入輸送化合物と、及び少なくとも一つの緑色又は青色りん光発光化合物とを含有し、電子注入輸送化合物、及び正孔注入輸送化合物の最低三重項励起子のエネルギー値（ T_1 値）は、緑色又は青色りん光発光化合物の T_1 値と等しいかそれ以上である有機電界発光素子。

【請求項2】 正孔注入輸送化合物のイオン化ポテンシャル（ I_p 値）が5.6eV以上6.1eV以下である請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 電子注入輸送化合物の電子親和力（ E_a 値）が2.0eV以上3.5eV以下である請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 緑色又は青色りん光発光化合物が、三重項励起状態を経由して発光できる遷移金属錯体である請求項1～3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物、及び緑色又は青色りん光発光化合物の T_1 値が62Kcal/mol（259KJ/mol）以上であり、かつ、緑色又は青色りん光発光化合物から得られるりん光の λ_{max} （発光極大波長）が500nm以下である請求項1～4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

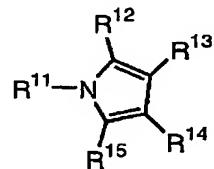
【請求項6】 正孔注入輸送化合物が、置換又は無置換ピロール化合物である請求項1～5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 置換又は無置換ピロール化合物が、下記一般式（1）で表される請求項6に記載の有機電界発光素子。

一般式（1）

【化1】

一般式(1)



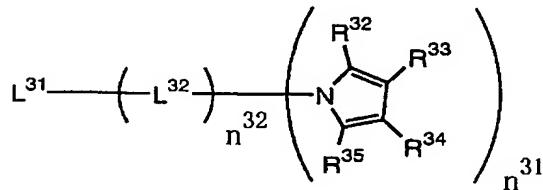
式中、R¹¹～R¹⁵はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。置換基同士が結合して環構造を形成しても良い。

【請求項8】前記一般式(1)が下記一般式(3)で表される請求項7に記載の有機電界発光素子。

一般式(3)

【化2】

一般式(3)



式中、R³²～R³⁵はそれぞれ前記R¹²～R¹⁵と同義であり、L³¹は連結基を表す。L³²は2価の連結基を表す。n³¹は2以上の整数を表す。n³²は0～6の整数を表す。

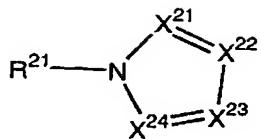
【請求項9】電子注入輸送化合物が、窒素原子を少なくとも2つ含むヘテロ環化合物である請求項1～5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項10】窒素原子を少なくとも2つ含むヘテロ環化合物が下記一般式(2)で表される化合物である請求項9に記載の有機電界発光素子。

一般式(2)

【化3】

一般式(2)



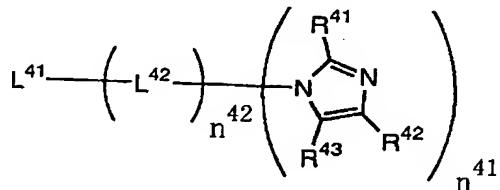
式中、R²¹は水素原子又は置換基を表し、X²¹、X²²、X²³、X²⁴はそれぞれ窒素原子、置換又は無置換の炭素原子を表す。X²¹、X²²、X²³、X²⁴の少なくとも一つは窒素原子である。

【請求項11】前記一般式(2)が下記一般式(4)で表される請求項10に記載の有機電界発光素子。

一般式(4)

【化4】

一般式(4)



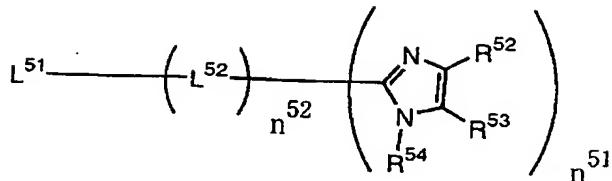
式中、R⁴¹、R⁴²、R⁴³はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。L⁴¹は連結基を表す。n⁴¹は2以上の整数を表す。L⁴²は2価の連結基を表す。n⁴²は0～6の整数を表す。

【請求項12】前記一般式(2)が下記一般式(5)で表される請求項10に記載の有機電界発光素子。

一般式(5)

【化5】

一般式(5)



式中、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。L⁵¹は連結基を表す。n⁵¹は2以上の整数を表す。L⁵²は2価の連結基を表す。n⁵²は0～6の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子、特に、有機電界発光素子に関し、表示素子、ディスプレイ、バックライト、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信等の分野に好適に使用できるEL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機電界発光素子（本発明において、発光素子、有機EL素子、EL素子とも呼ぶ）は、低電圧駆動で高輝度の発光が得られることから、近年活発な研究開発が行われている。一般に有機EL素子は、発光層もしくは発光層を含む複数の有機層を挟んだ対向電極から構成されており、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が発光層において再結合し、生成した励起子からの発光を利用するもの、もしくは前記励起子からエネルギー移動によって生成する他の分子の励起子からの発光を利用するものである。有機電界発光素子は、有機層を有する一对の電極間に電界が印加されて、有機層からの発光を利用して画像を表示するための素子である。

【0003】

陽極と、陰極と、有機化合物膜とからなる有機発光素子において、有機化合物膜は、正孔輸送材料からなる正孔輸送領域と、電子輸送材料からなる電子輸送領域とを含み、かつ、前記正孔輸送領域と前記電子輸送領域との間に、前記正孔輸送材料および前記電子輸送材料の両方を含む混合領域が設けられ、なおかつ、前記混合領域に三重項励起状態からの赤色発光を呈する材料が添加されている有機発光素子が報告されているが（例えば特許文献1参照）、青色及び緑色EL素子の効率及び耐久性を改良する手段は何ら開示されていない。

【0004】

【特許文献1】

特開2002-305085号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光効率、及び耐久性が良好な緑色、及び青色及び緑色EL素子の提供にあり、本発明の他の目的は、特定の化合物を発光層に用いることで発光効率、及び耐久性が良好な緑色、及び青色及び緑色EL素子の提供にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この課題は下記手段によって達成された。

1. 一対の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層中に少なくとも一つの電子注入輸送化合物と、少なくとも一つの正孔注入輸送化合物と、及び少なくとも一つの緑色又は青色りん光発光化合物とを含有し、電子注入輸送化合物、及び正孔注入輸送化合物の最低三重項励起子のエネルギー値（ T_1 値）は、緑色又は青色りん光発光化合物の T_1 値と等しいかそれ以上である有機電界発光素子。
2. 正孔注入輸送化合物のイオン化ポテンシャル（ I_p 値）が5.6eV以上6.1eV以下である前記1に記載の有機電界発光素子。
3. 電子注入輸送化合物の電子親和力（ E_a 値）が2.0eV以上3.5eV以下である前記1又は2に記載の有機電界発光素子。
4. 緑色又は青色りん光発光化合物が、三重項励起状態を経由して発光できる遷

移金属錯体である前記1～3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

5. 電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物、及び緑色又は青色りん光発光化合物のT₁値が62Kcal/mol (259KJ/mol) 以上であり、かつ、緑色又は青色りん光発光化合物から得られるりん光のλ_{max} (発光極大波長) が500nm以下である前記1～4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

6. 正孔注入輸送化合物が、置換又は無置換ピロール化合物である前記1～5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

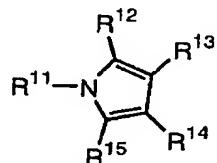
7. 置換又は無置換ピロール化合物が、下記一般式(1)で表される前記6に記載の有機電界発光素子。

一般式(1)

【0007】

【化6】

一般式(1)



【0008】

式中、R¹¹～R¹⁵はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。置換基同士が結合して環構造を形成しても良い。

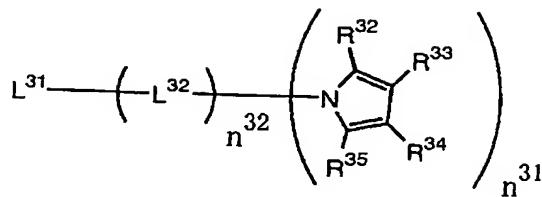
8. 前記一般式(1)が下記一般式(3)で表される前記7に記載の有機電界発光素子。

一般式(3)

【0009】

【化7】

一般式(3)



【0010】

式中、R³²～R³⁵はそれぞれ前記R¹²～R¹⁵と同義であり、L³¹は連結基を表す。L³²は2価の連結基を表す。n³¹は2以上の整数を表す。n³²は0～6の整数を表す。

9. 電子注入輸送化合物が、窒素原子を少なくとも2つ含むヘテロ環化合物である前記1～5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

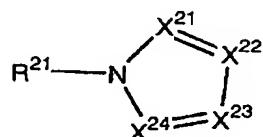
10. 窒素原子を少なくとも2つ含むヘテロ環化合物が下記一般式(2)で表される化合物である前記9に記載の有機電界発光素子。

一般式(2)

【0011】

【化8】

一般式(2)



【0012】

式中、R²¹は水素原子又は置換基を表し、X²¹、X²²、X²³、X²⁴はそれぞれ窒素原子、置換又は無置換の炭素原子を表す。X²¹、X²²、X²³、X²⁴の少なくとも一つは窒素原子である。

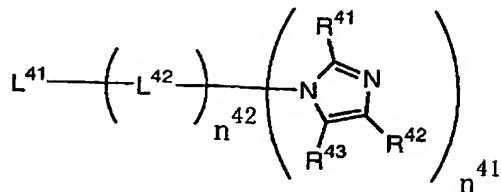
11. 前記一般式(2)が下記一般式(4)で表される前記10に記載の有機電界発光素子。

一般式(4)

【0013】

【化9】

一般式(4)



【0014】

式中、R⁴¹、R⁴²、R⁴³はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。L⁴¹は連結基を表す。n⁴¹は2以上の整数を表す。L⁴²は2価の連結基を表す。n⁴²は0～6の整数を表す。

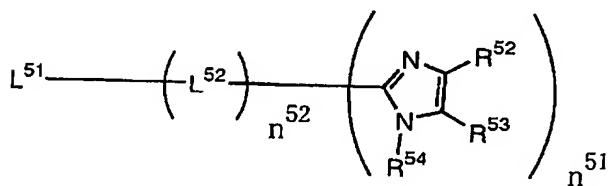
12. 前記一般式(2)が下記一般式(5)で表される前記10に記載の有機電界発光素子。

一般式(5)

【0015】

【化10】

一般式(5)



【0016】

式中、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。L⁵¹は連結基を表す。n⁵¹は2以上の整数を表す。L⁵²は2価の連結基を表す。n⁵²は0～6の整数を表す。

13. 三重項励起状態を経由して発光できる遷移金属錯体が、イリジウム錯体、

白金錯体、レニウム錯体、ルテニウム錯体、パラジウム錯体、ロジウム錯体、又は希土類錯体から選ばれる少なくとも一つである前記4に記載の有機電界発光素子。

14. 有機層が、正孔輸送層、発光層、電子輸送層の少なくとも三層を有し、電子輸送層の I_p 値が5.9eV以上である前記1～13のいずれかに記載の有機電界発光素子。

15. 発光層に含まれる電子注入輸送化合物が電子輸送層に含まれる化合物と異なる化合物である前記1～14のいずれかに記載の有機電界発光素子。

16. 発光層に含まれる正孔注入輸送化合物が正孔輸送層に含まれる化合物と異なる化合物である前記1～15のいずれかに記載の有機電界発光素子。

17. 発光層に含まれる電子注入輸送化合物が、置換又は無置換の8-ヒドロキシキノリノールを配位子に有さない遷移金属錯体である前記1～16のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明は、一対の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層中に、電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物、及び緑色又は青色りん光発光化合物の各々少なくとも一つの化合物を含有し、電子注入輸送化合物、及び正孔注入輸送化合物の最低三重項励起子のエネルギー値（ T_1 値）が、りん光発光化合物の T_1 値と等しいかそれ以上である有機電界発光素子に関する。

【0018】

発光層中には、電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物、及び緑色又は青色りん光発光化合物の少なくとも三種を有し、それぞれの化合物が同一であってはならないが（例えば2種の化合物だけで発光層が構成されてはならない）、例えば、それぞれの機能を有する骨格（化合物）をモノマー単位とするポリマー共重合体、オリゴマート体であっても良い。例えば電子注入輸送を担うモノマー単位と正孔注入輸送を担うモノマー単位の共重合体、及び、りん光を発する化合物で発光層が構成されていても良い。

【0019】

発光層中の、電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物、及び緑色又は青色りん光発光化合物の各々の含有量は、特に限定されないが、電子注入輸送化合物、及び正孔注入輸送化合物の少なくとも一つが主成分で、緑色又は青色りん光発光化合物が副成分になることが好ましい。

【0020】

本発明のEL素子は、陰極と発光層の間にイオン化ポテンシャル5.9eV以上（より好ましくは6.0eV以上）の化合物を含有する層を用いるのが好ましく、イオン化ポテンシャル5.9eV以上の電子輸送層を用いるのがより好ましい。

【0021】

本発明は、一対の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であるが、有機層は、発光層及び電子注入輸送層（陰極側に設置する）を含む少なくとも二層の有機層が好ましく、有機層が正孔輸送層、発光層、電子輸送層の少なくとも三層から成り、電子輸送層のIp値が5.9eV以上であることがより好ましく、電子輸送層が一般式（2）で表される化合物であることがさらに好ましい。

【0022】

（電子注入輸送化合物）

発光層中に含有される電子注入輸送化合物について説明する。発光層中に含有される電子注入輸送化合物とは、発光層中において電子の注入輸送の役割を担う化合物であり、その化合物を発光層に添加することにより、電子の注入又は輸送が促進される化合物のことであり、もしくは、Ea値（電子親和力）が電子注入輸送に適した値（例えば下記値）にある化合物のことである。

【0023】

電子注入輸送化合物の電子親和力（Ea値）は、2.0eV以上3.5eV以下であることが好ましく、2.3eV以上、3.4eV以下がより好ましく、2.5eV以上、3.3eV以下であることがさらに好ましい。

【0024】

電子注入輸送化合物の発光層中の濃度は、5質量%以上90質量%以下が好ましく、10質量%以上85質量%以下がより好ましく、10質量%以上80質量%以下がさらに好ましく、10質量%以上75質量%以下が特に好ましい。

【0025】

電子注入輸送化合物として好ましくは、金属錯体（例えばアルミニウム錯体、亜鉛錯体など、8-ヒドロキシキノリノール誘導体（例えば2-メチル-8-ヒドロキシキノリノールなど）を配位子にする錯体は好ましくない）、含窒素ヘテロ環化合物（例えば、アゾール誘導体、ピリジン誘導体、トリアジン誘導体など）、有機ケイ素化合物（例えばシロール誘導体など）であり、より好ましくは窒素原子を少なくとも2つ含むヘテロ環化合物、金属錯体であり、さらに好ましくは窒素原子を少なくとも2つ含むヘテロ環化合物である。特に好ましくは一般式（2）で表される化合物である。また、特開2002-100476に記載の一般式（A-I II）、（A-I V）、（A-V）、（A）、（A-a）、（A-b）、（A-c）、（B-I II）、（B-I III）、（B-i V）、（B-V）、（B-V I）、（B-V I I）、（B-V I I I）、及び、（B-I X）で表される化合物、及び、特開2000-302754に記載の一般式（1）～（4）で表される化合物も好適に使用することができる（好ましい範囲は特開2002-100476及び特開2000-302754に記載の通りである）。

【0026】

一般式（2）について説明する。R²¹は水素原子又は置換基を表す。R²¹上の置換基としては前期R¹¹で説明した基が挙げられる。R²¹はアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましく、アリール基、ヘテロアリール基がより好ましく、アリール基がさらに好ましい。

【0027】

X²¹、X²²、X²³、X²⁴はそれぞれ窒素原子、置換又は無置換の炭素原子を表す。X²¹、X²²、X²³、X²⁴の少なくとも一つは窒素原子である。炭素原子上の置環基としては、前記R¹²で説明した基が挙げられ、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましい。

【0028】

X^{21} が置環又は無置換の炭素原子であり、 X^{22} が窒素原子であり、 X^{23} 、 X^{24} がそれぞれ置換炭素原子であることが好ましい。また、 X^{23} 、 X^{24} 上の置換基が結合し、芳香環を形成することが好ましい。

【0029】

一般式(2)で表される化合物の好ましい形態は一般式(4)又は一般式(5)で表される化合物であり、より好ましい形態は、一般式(4)で表される化合物である。

【0030】

一般式(4)について説明する。 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば前記R12で説明した基が挙げられる。

【0031】

R^{41} はアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましく、アルキル基、アリール基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。

【0032】

R^{42} 、 R^{43} はそれぞれアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、結合して芳香環を形成する基が好ましく、結合して芳香環を形成する基がより好ましい。

【0033】

L^{41} は連結基を表す。連結基がポリアルキレン、ポリエステルなどのポリマー主鎖であっても良い（例えばポリビニルイミダゾール誘導体を形成しても良い）。 L^{41} は好ましくはアリール連結基、ヘテロアリール連結基、アルキル連結基、アルキレンポリマー主鎖であり、より好ましくはアリール連結基、ヘテロアリール連結基であり、さらに好ましくは、含窒素ヘテロアリール連結基である。

【0034】

n^{41} は2以上の整数を表す。 L^{41} がポリマー主鎖で無い場合、 n^{41} は2～6が好ましく、3～4がより好ましい。 L^{41} がポリマー主鎖の場合、 n^{41} はポリマー主鎖の繰り返し単位に相当する値になる（例えばビニルベンズイミダゾールの100量体の場合、 n^{41} は100となる）

【0035】

L^{42} 、 n^{42} は前記 L^{32} 、 n^{32} と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0036】

一般式(5)について説明する。R⁵²、R⁵³はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば前記R¹²で説明した基が挙げられる。

【0037】

R⁵²、R⁵³はそれぞれアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、結合して芳香環を形成する基が好ましく、結合して芳香環を形成する基がより好ましく、結合して含窒素芳香環を形成する基がさらに好ましい。

【0038】

R⁵⁴は水素原子又は置換基を表す。置換基としては、例えば、前記R¹¹で説明した基が挙げられる。R⁵⁴はアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましく、アリール基、ヘテロアリール基がより好ましく、アリール基がさらに好ましい。

【0039】

L⁵¹、L⁵²、n⁵¹、n⁵²はそれぞれ前記L⁴¹、L⁴²、n⁴¹、n⁴²と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0040】

(正孔注入輸送化合物)

発光層中に含有される正孔注入輸送化合物とは、発光層中において正孔の注入輸送の役割を担う化合物の意であり、その化合物を発光層に添加することにより、正孔の注入又は輸送が促進される化合物のことであり、I_p値（イオン化ポテンシャル）が下記で述べる正孔注入輸送に適した値にある化合物を意味する。

【0041】

正孔注入輸送化合物のI_p値（イオン化ポテンシャル）は、5.6eV以上、6.1eV以下であることが好ましく、5.7eV以上、6.1eV以下がより好ましく、5.7eV以上、6.0eV以下であることがさらに好ましく、5.8eV以上、6.0eV以下であることが特に好ましい。

【0042】

正孔注入輸送化合物の発光層中の濃度は、10質量%以上95質量%以下が好ましく、15質量%以上90質量%以下がより好ましく、30質量%以上85質

量%以下がさらに好ましく、30質量%以上80質量%以下が特に好ましい。

【0043】

正孔注入輸送化合物は、酸化安定性の観点から、トリフェニルアミン誘導体（例えば、テトラフェニルベンジジン誘導体など）は好ましくない。

【0044】

正孔注入輸送化合物として好ましくは、炭化水素系芳香族誘導体（例えばベンゼン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体など）、ピロール誘導体（例えばピロール誘導体、インドール誘導体、カルバゾール誘導体など）、アゼピン誘導体（例えばベンゾアゼピン誘導体など）であり、より好ましくは、ピロール誘導体であり、さらに好ましくは、一般式（1）で表される化合物である。

【0045】

一般式（1）について説明する。R¹¹～R¹⁵はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。置換基同士が結合して環構造（例えばベンゾ環、ピリジン環など）を形成しても良い。R¹¹で表される置環基としては例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシリル、トシリルなどが

挙げられる。)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)、などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。R₁₂～R₁₅であらわされる置環基としては、置換基群Aが挙げられる。

【0046】

(置換基群A)

アルキル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、i s o-プロピル、t e r t-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特

に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、

【0047】

アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭

素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、

【0048】

アリールチオ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシリなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましく

は炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

【0049】

R¹¹はアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましく、アルキル基、アリール基がより好ましい。

【0050】

R¹²～R¹⁵は水素原子、アルキル基、置環基同士が結合してベンゼン環を形成する基が好ましい。一般式（1）で表される化合物は置換又は無置換インドール、又は、置換又は無置換カルバゾールであることが好ましい。

【0051】

一般式（1）で表される化合物は一般式（3）で表される化合物が好ましい。

【0052】

一般式（3）について説明する。R³²～R³⁵はそれぞれ前記R¹²～R¹⁵と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0053】

L³¹は連結基を表す。連結基はポリアルキレン、ポリエステルなどのポリマー主鎖であっても良い（例えばポリビニルピロール誘導体を形成しても良い）。L³¹は好ましくはアリール連結基、ヘテロアリール連結基、アルキル連結基、アルキレンポリマー主鎖であり、より好ましくはアリール連結基、アルキレンポリマー主鎖である。

【0054】

L³²は2価の連結基を表す。L³²はアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、酸素連結基、カルボニル連結基、アミノ連結基が好ましく、アルキレン基、アリーレン基がより好ましい。

【0055】

n³¹は2以上の整数を表す。n³¹が複数の場合、複数の含窒素ヘテロ環基は同

じであっても異なっても良い。L₃₁がポリマー主鎖で無い場合、n₃₁は2～6が好ましく、3、4がより好ましい。L₃₁がポリマー主鎖の場合、n₃₁はポリマー主鎖の繰り返し単位に相当する値になる（例えばビニルカルバゾールの100量体の場合、n₃₁は100となる）。

【0056】

n₃₂は0～6の整数を表し、0～3が好ましく、0、1がより好ましい。n₃₂が複数の場合、複数のL₃₂は同じであっても異なっても良い。

【0057】

電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物のガラス転移点は100℃以上500℃以下であることが好ましく、110℃以上300℃以上であることがより好ましく、120度以上250℃以下であることがさらに好ましい。

【0058】

（緑色又は青色りん光化合物）

本発明に用いられる、緑色又は青色りん光化合物（本明細書において本発明のりん光化合物とも呼ぶ。）とは、EL素子の発光層に含有したときに、一対の電極間において電界の印加により電子注入輸送化合物及び／又は正孔注入輸送化合物からのエネルギー移動によって、緑色又は青色にりん光を発するものである。前記緑色又は青色りん光化合物は特に限定されず、蛍光を同時に発するものでも良いが、EL素子の発光層に含有したときに、有機EL素子の発光層から発せられる蛍光強度に比べてりん光強度が2倍以上で有る化合物が好ましく、10倍以上で有る化合物がより好ましく、100倍以上で有る化合物がさらに好ましい。

【0059】

本発明のりん光化合物として、りん光を発する遷移金属錯体が好ましく、イリジウム錯体、白金錯体、レニウム錯体、ルテニウム錯体、パラジウム錯体、ロジウム錯体、又は、希土類錯体がより好ましく、イリジウム錯体、白金錯体がさらに好ましく、オルトカルボメタル化イリジウム錯体が特に好ましく、ジフルオロフェニルピリジン配位子を有するオルトカルボメタル化イリジウム錯体が最も好ましい。また特開2002-235076、特開2002-170684、特願2001-239281、特願2001-248165に記載のジフルオロフェ

ニルピリジン配位子を有するオルトカルボメタル化イリジウム錯体が好ましい。

【0060】

本発明のりん光化合物の発光層中での濃度は、1質量%～30質量%であることが好ましく、2質量%～20質量%であることがより好ましく、3質量%～15質量%であることがさらに好ましい。

【0061】

本発明のEL素子のりん光化合物から得られるりん光の λ_{max} （発光極大波長）は、350nm以上500nm以下であることが好ましく、400nm以上500nm以下であることがより好ましく、420nm以上500nm以下であることがさらに好ましい。

【0062】

本発明のEL素子は、電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物、及び本発明のりん光化合物の T_1 値が62Kcal/mol以上であり、かつ本発明のりん光化合物から得られるりん光の λ_{max} （発光極大波長）が350nm以上500nm以下であることが好ましく、電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物、及び本発明のりん光化合物の T_1 値が63Kcal/mol以上であり、かつ、本発明のりん光化合物から得られるりん光の λ_{max} （発光極大波長）が350nm以上490nm以下であることがより好ましく、電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物、及び本発明のりん光化合物の T_1 値が64Kcal/mol以上であり、かつ本発明のりん光化合物から得られるりん光の λ_{max} （発光極大波長）が350nm以上480nm以下であることがさらに好ましく、電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物、及び本発明のりん光化合物の T_1 値が65Kcal/mol以上であり、かつ本発明のりん光化合物から得られるりん光の λ_{max} （発光極大波長）が350nm以上475nm以下であることが特に好ましい。

【0063】

本発明の一般式（1）～（5）で表される化合物は低分子化合物であつても良く、また、オリゴマー化合物、ポリマー化合物（重量平均分子量（ポリスチレン換算）は好ましくは1000～5000000、より好ましくは2000～100

0000、さらに好ましくは3000~100000である。) であっても良い。ポリマー化合物の場合、一般式(1)~(5)で表される構造がポリマー主鎖中に含まれても良く、またポリマー側鎖に含まれていても良い。また、ポリマー化合物の場合、ホモポリマー化合物であっても良く、共重合体であっても良い。

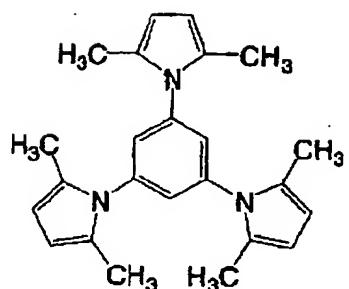
【0064】

次に本発明の化合物の化合物例を示すが、本発明はこれに限定されない。

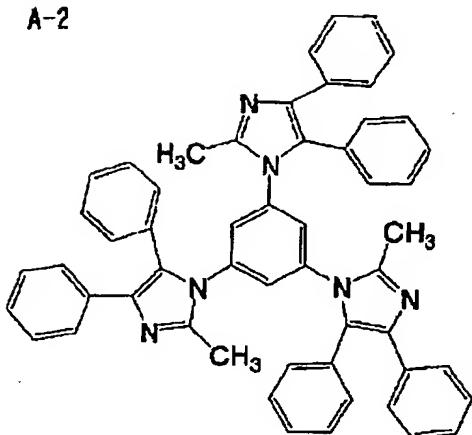
【0065】

【化11】

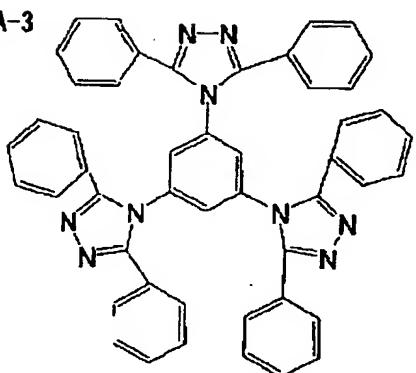
A-1



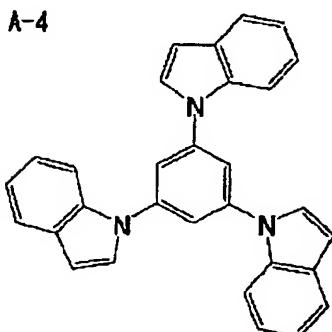
A-2



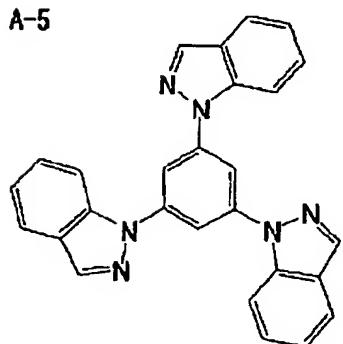
A-3



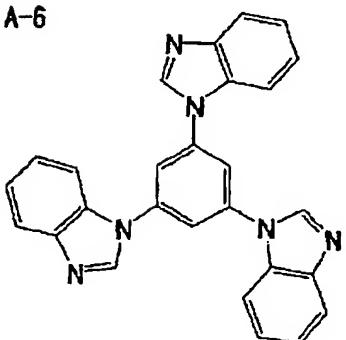
A-4



A-5



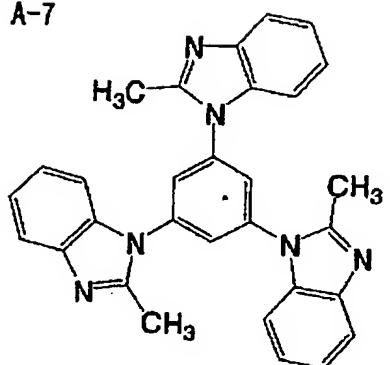
A-6



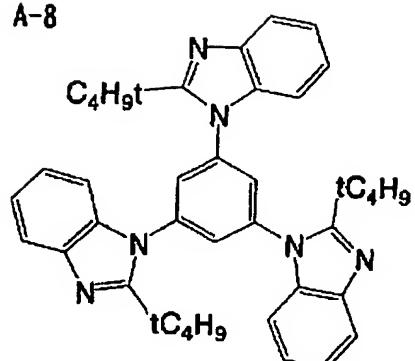
【0066】

【化12】

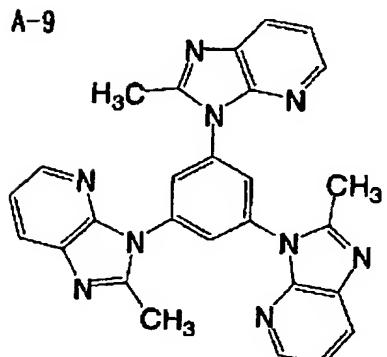
A-7



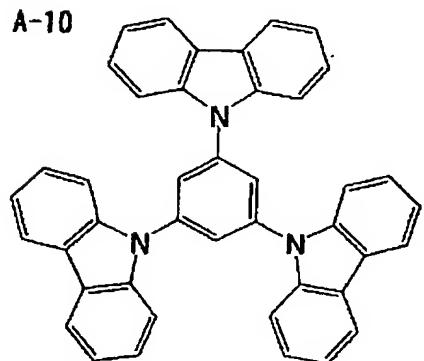
A-8



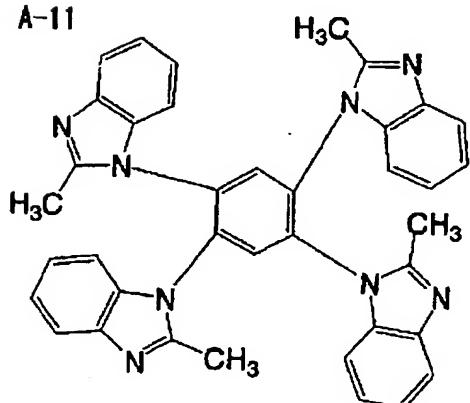
A-9



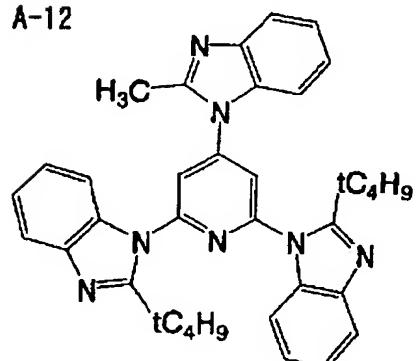
A-10



A-11



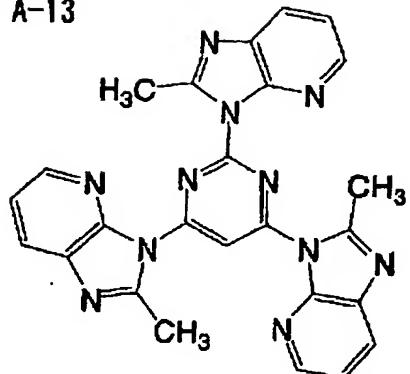
A-12



【0067】

【化13】

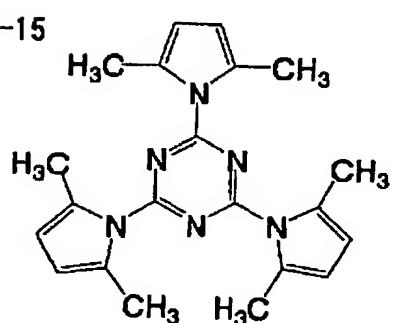
A-13



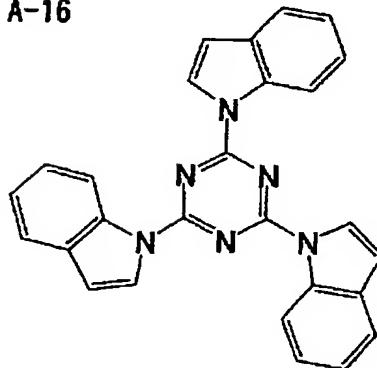
A-14



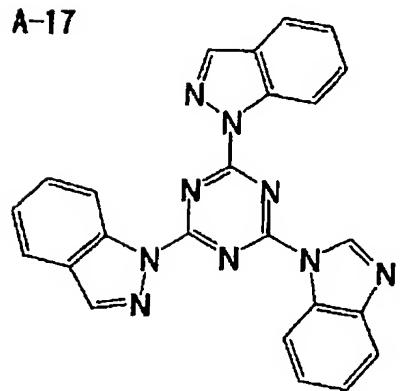
A-15



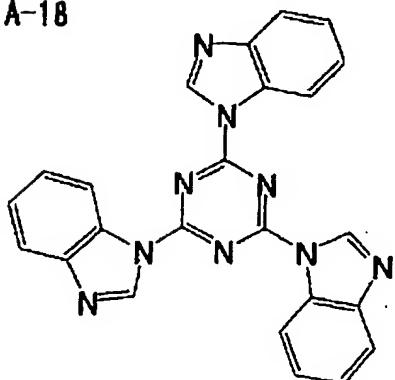
A-16



A-17



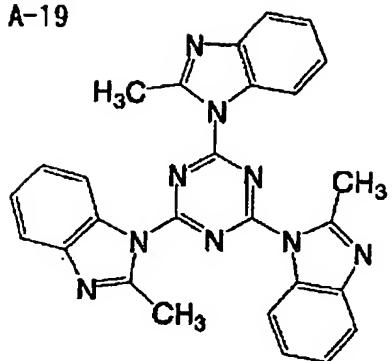
A-18



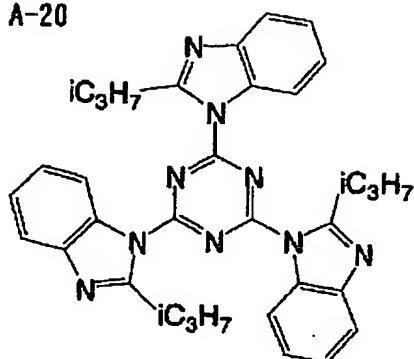
【0068】

【化14】

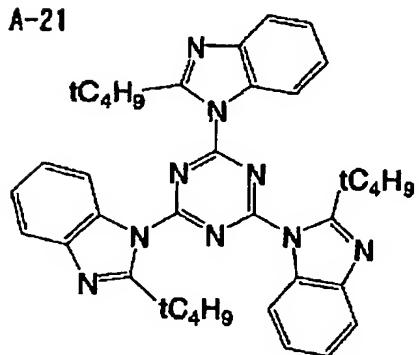
A-19



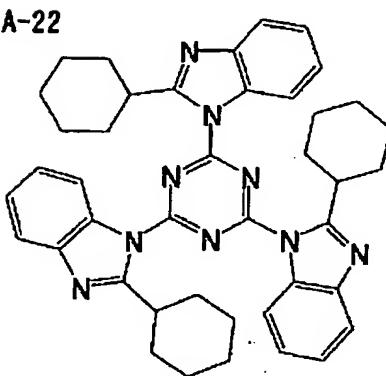
A-20



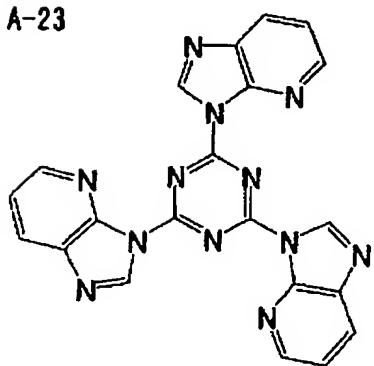
A-21



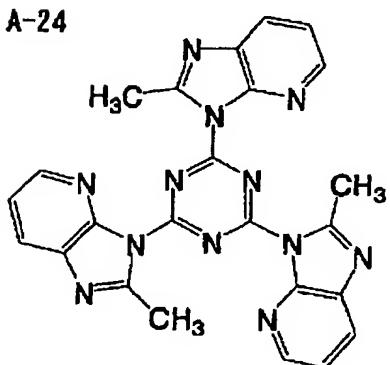
A-22



A-23



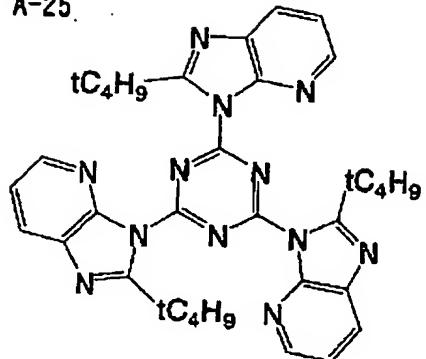
A-24



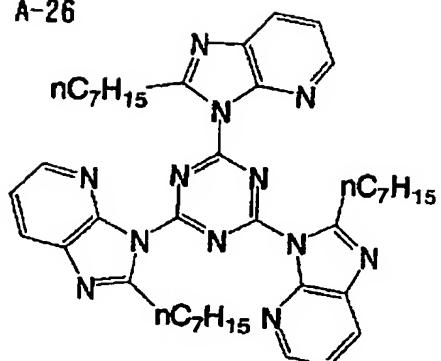
【0069】

【化15】

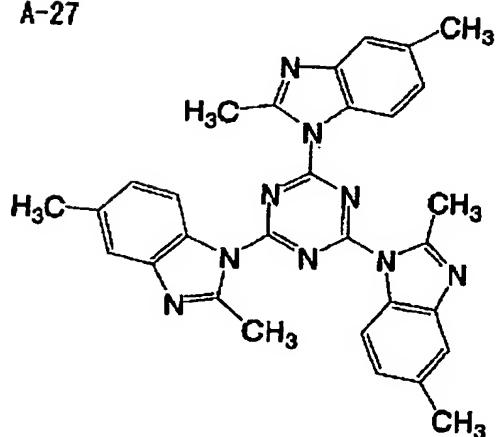
A-25



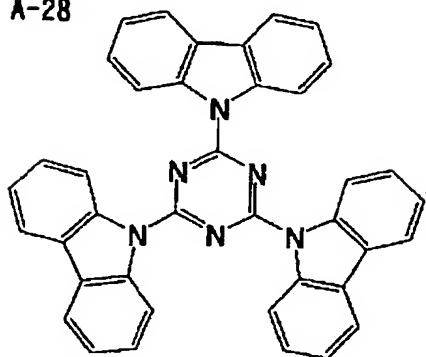
A-26



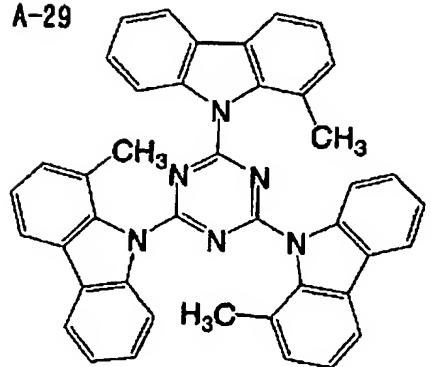
A-27



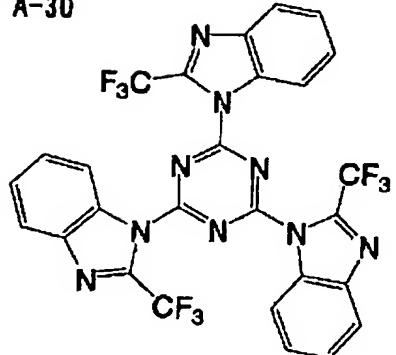
A-28



A-29



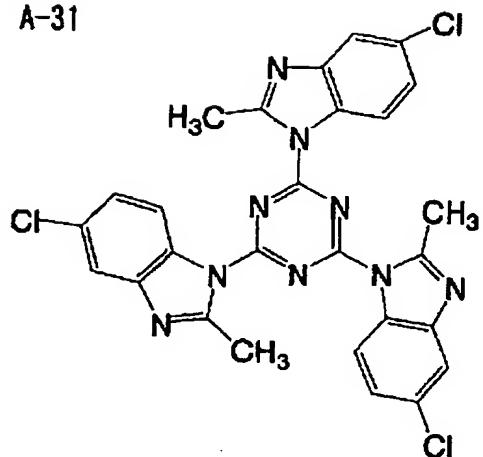
A-30



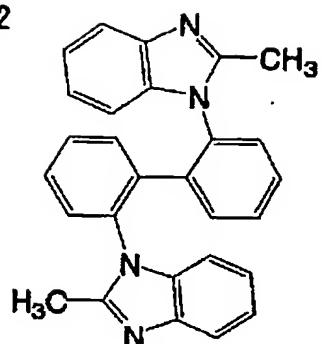
【0070】

【化16】

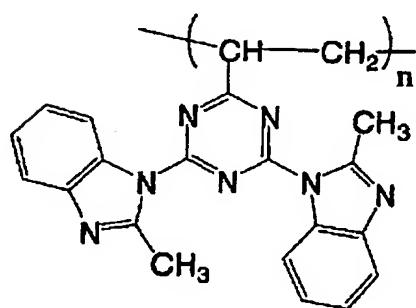
A-31



A-32



A-33

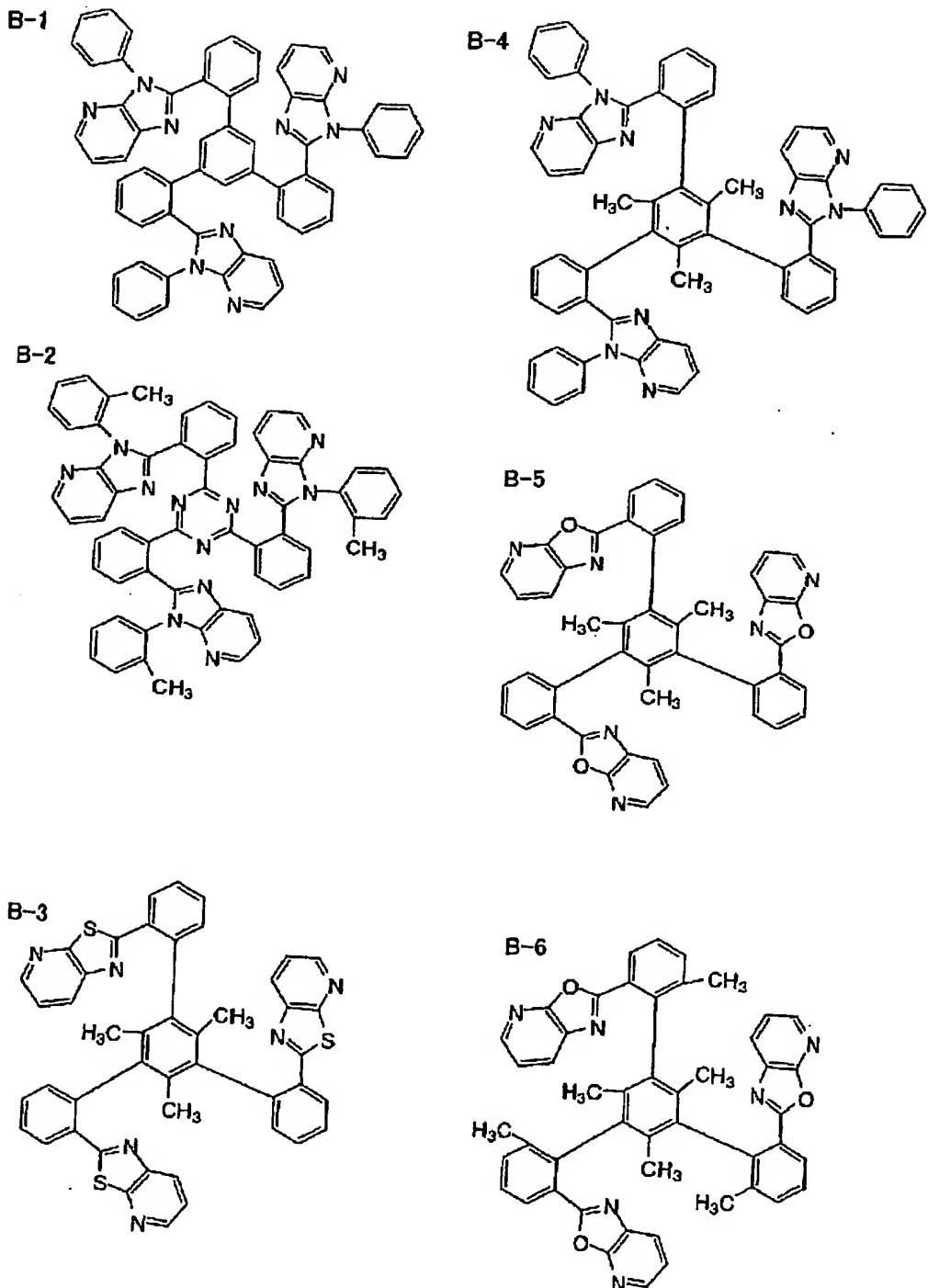


重量平均分子量 14100

(ポリスチレン換算)

【0071】

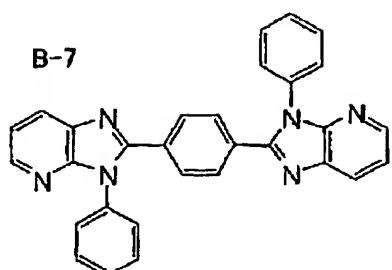
【化17】



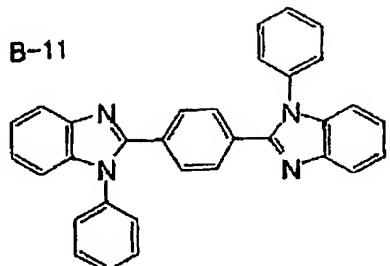
【0072】

【化18】

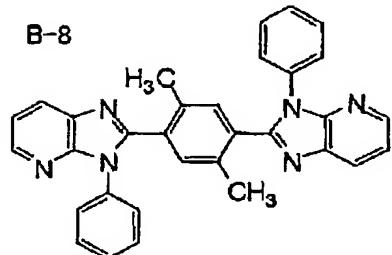
B-7



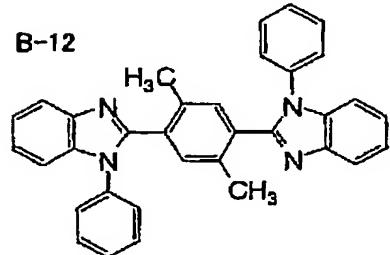
B-11



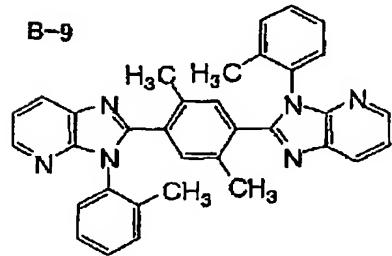
B-8



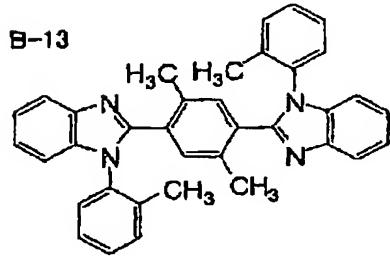
B-12



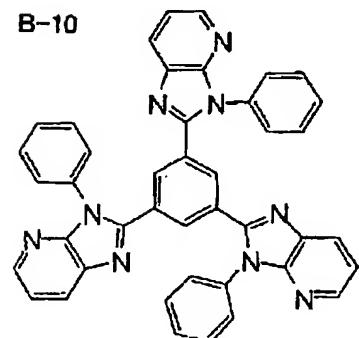
B-9



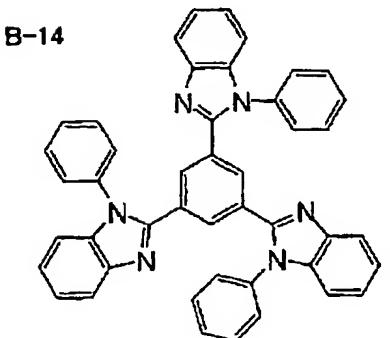
B-13



B-10



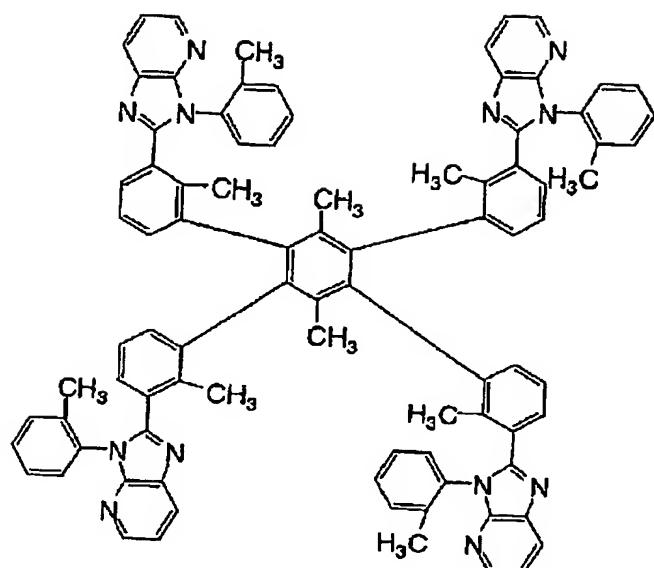
B-14



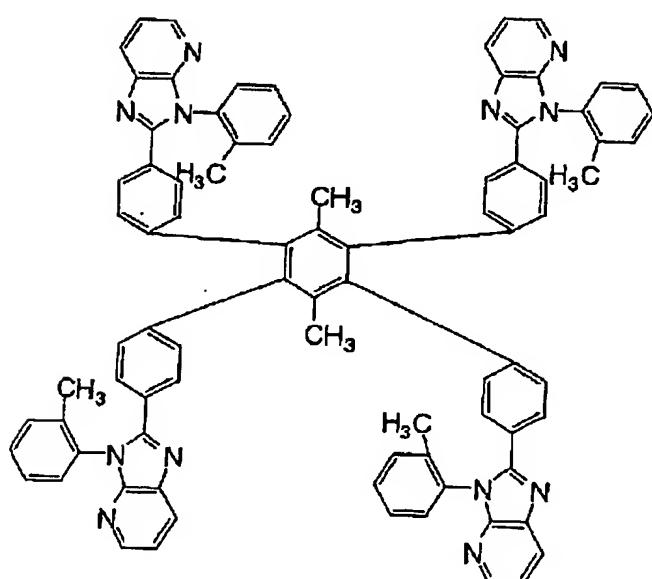
【0073】

【化19】

B-15

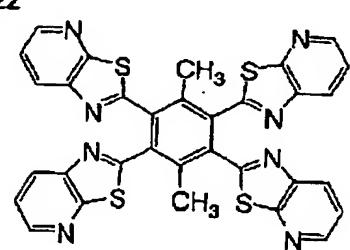
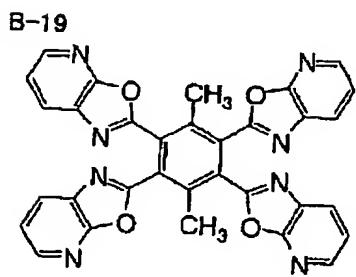
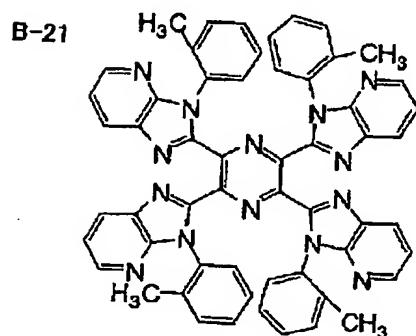
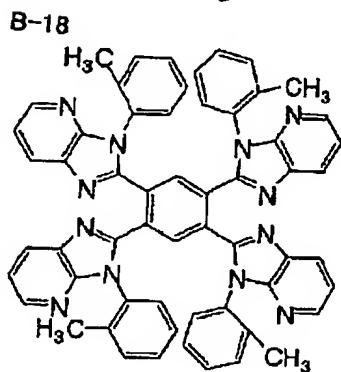
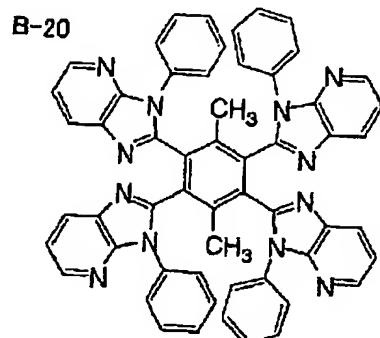
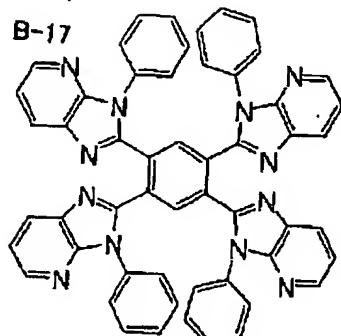


B-16



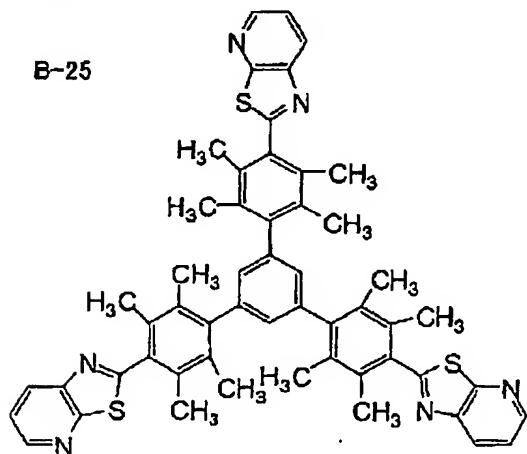
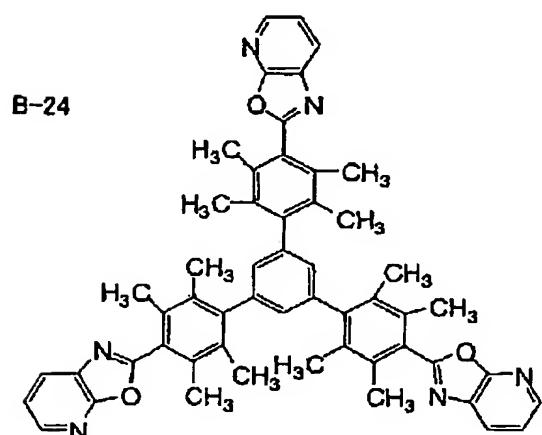
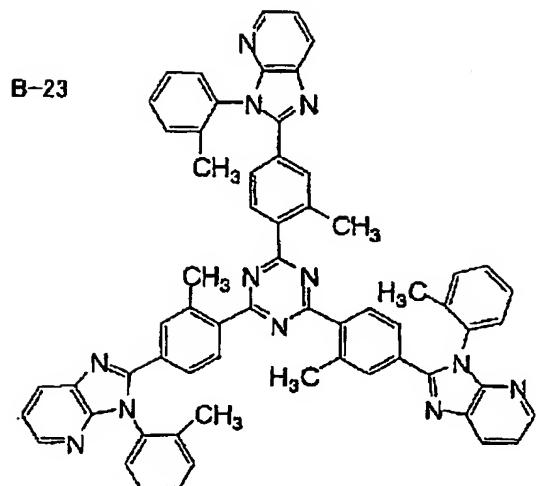
【0074】

【化20】



【0075】

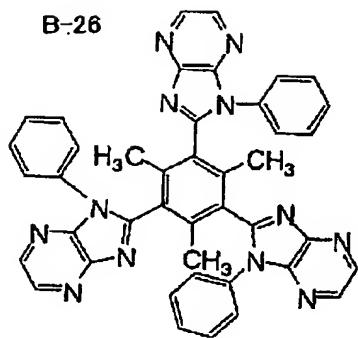
【化21】



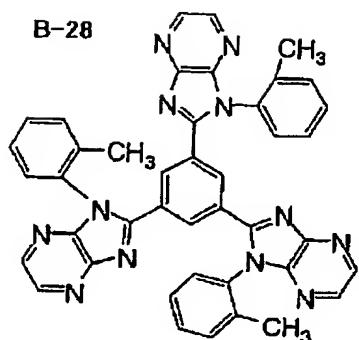
【0076】

【化22】

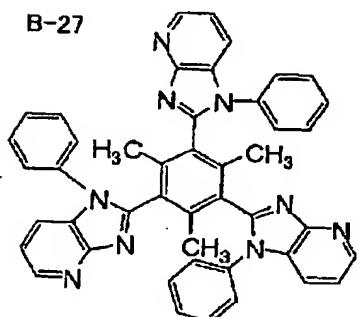
B-26



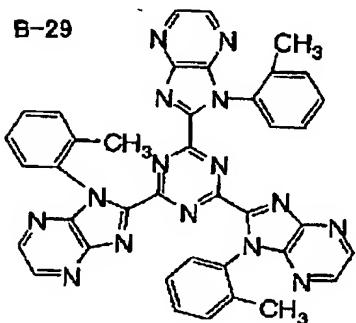
B-28



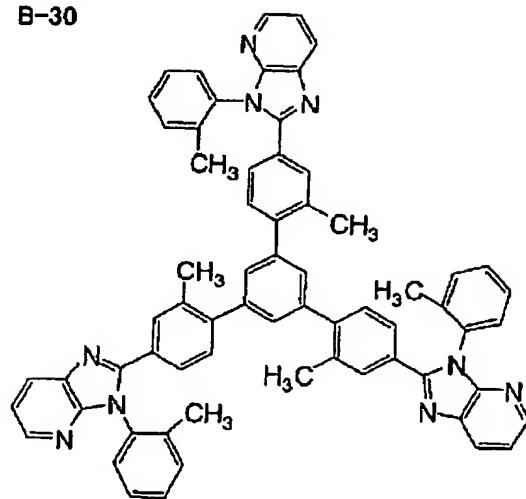
B-27



B-29



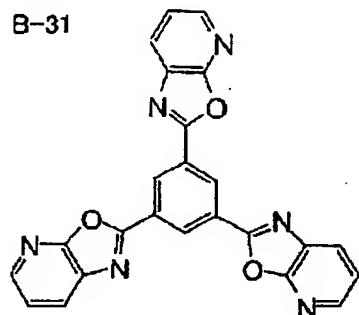
B-30



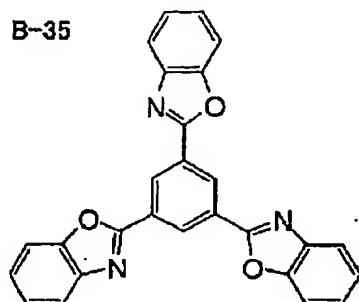
【0077】

【化23】

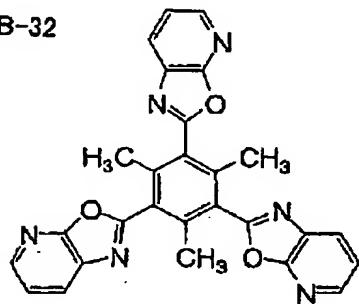
B-31



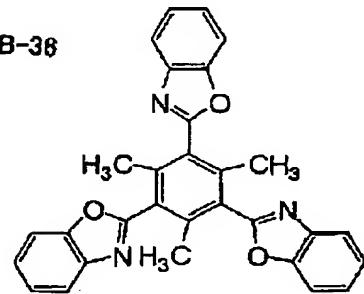
B-35



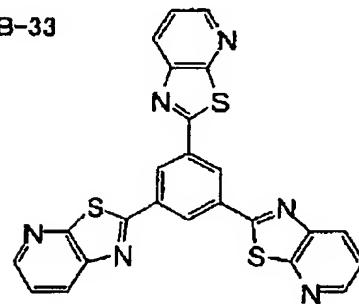
B-32



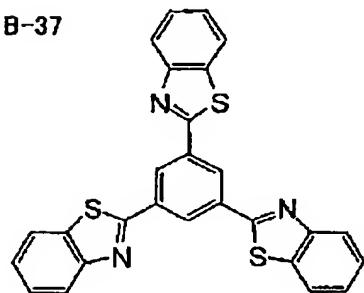
B-36



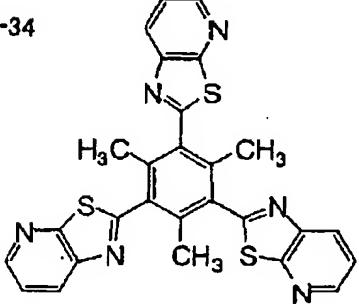
B-33



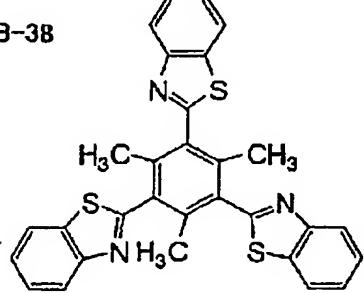
B-37



B-34



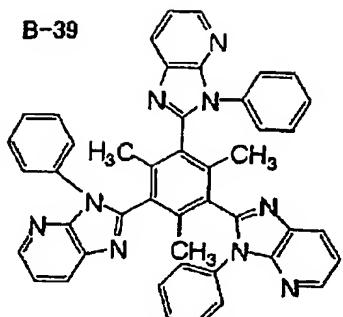
B-38



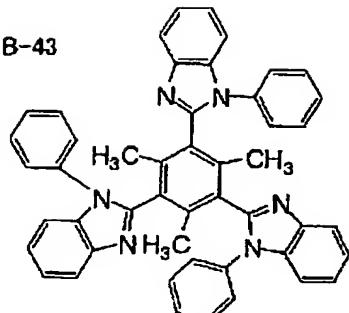
【0078】

【化24】

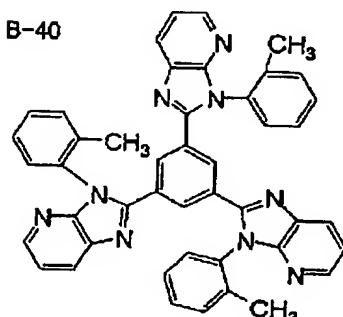
B-39



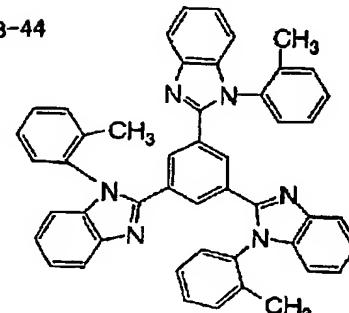
B-43



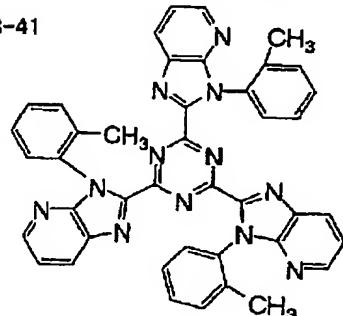
B-40



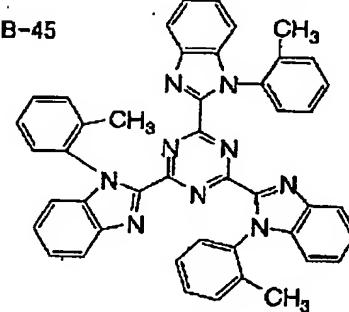
B-44



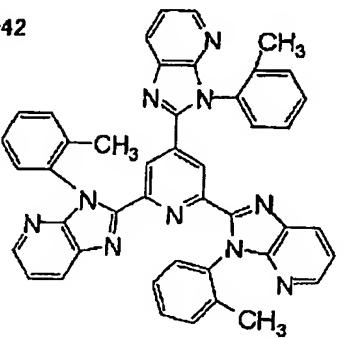
B-41



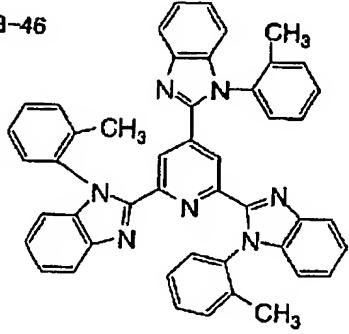
B-45



B-42



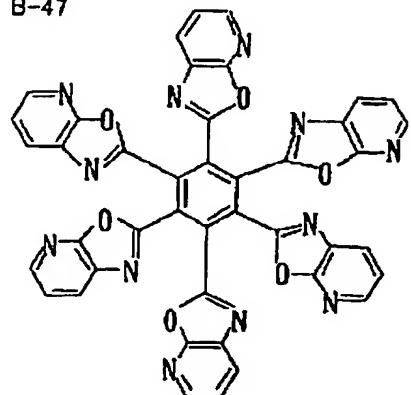
B-46



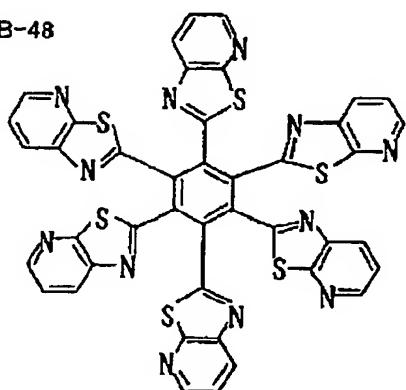
【0079】

【化25】

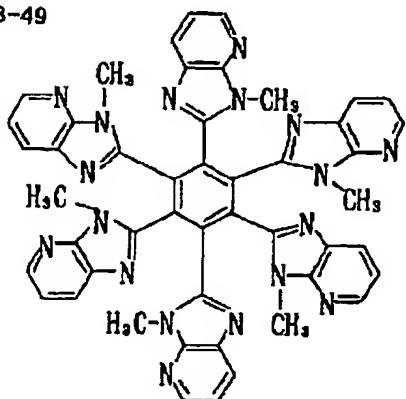
B-47



B-48

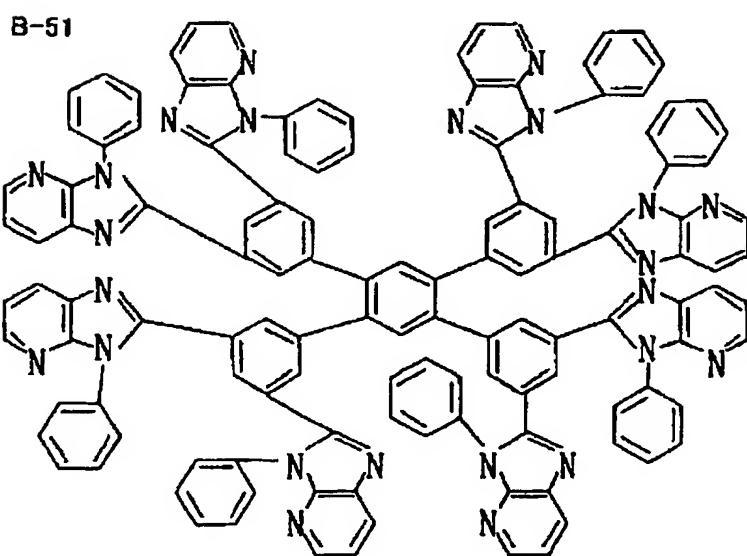
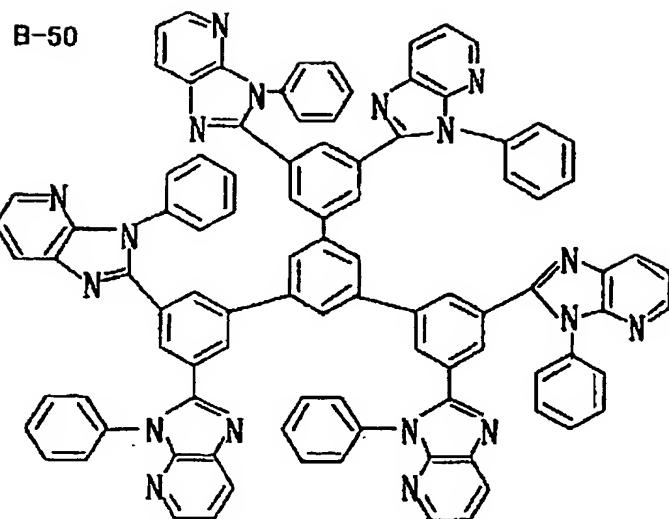


B-49



【0080】

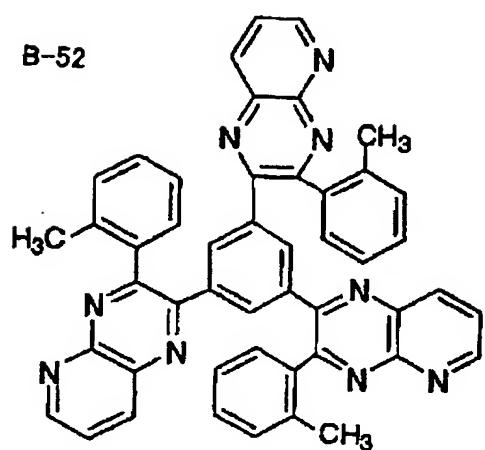
【化26】



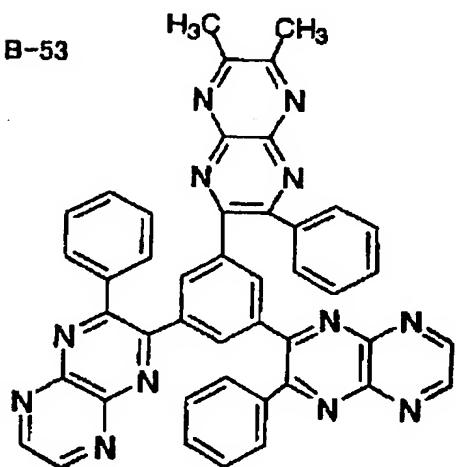
【0081】

【化27】

B-52

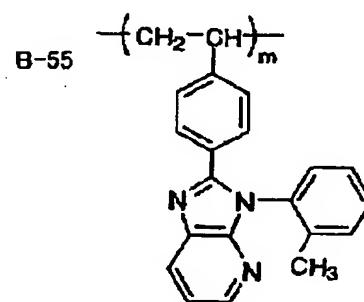
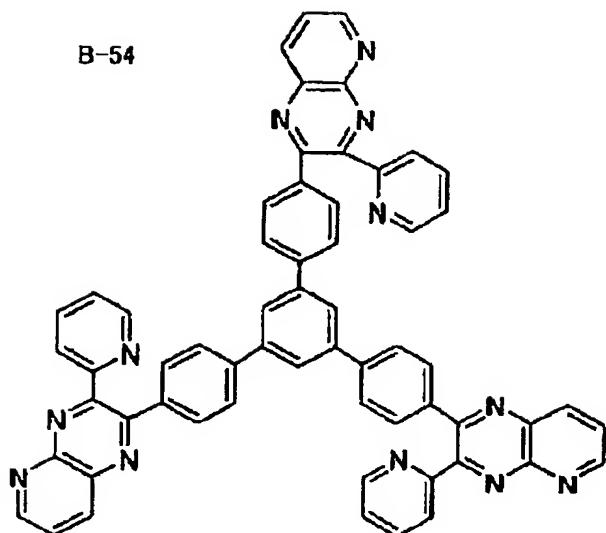


B-53

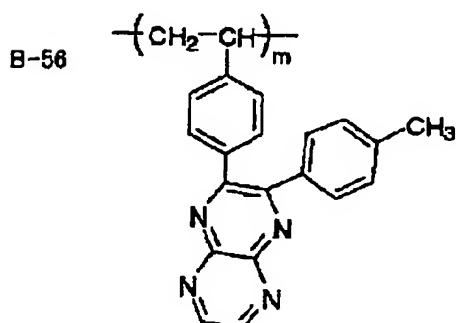


【0082】

【化28】



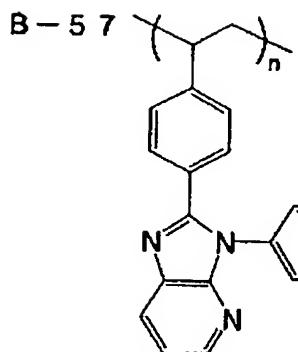
質量平均分子量 21,000 (ポリスチレン換算)



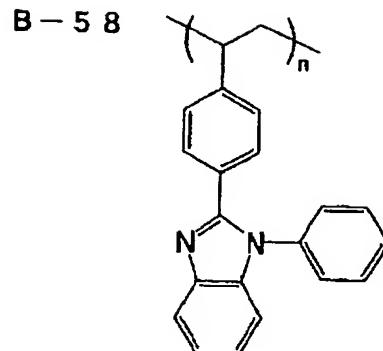
質量平均分子量 14,000 (ポリスチレン換算)

【0083】

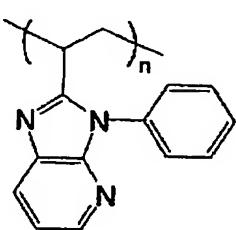
【化29】



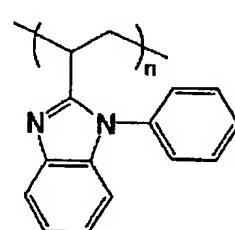
重量平均分子量 84,000
(ポリスチレン換算)



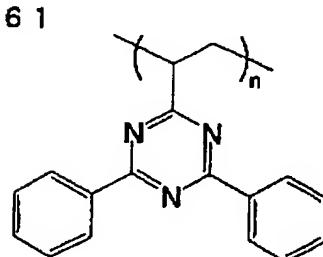
重量平均分子量 100,000
(ポリスチレン換算)



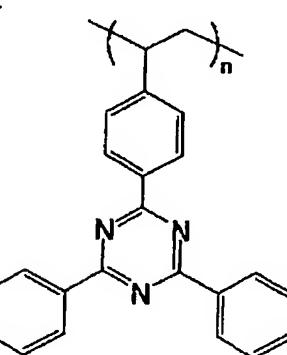
重量平均分子量 71,000
(ポリスチレン換算)



重量平均分子量 14,000
(ポリスチレン換算)



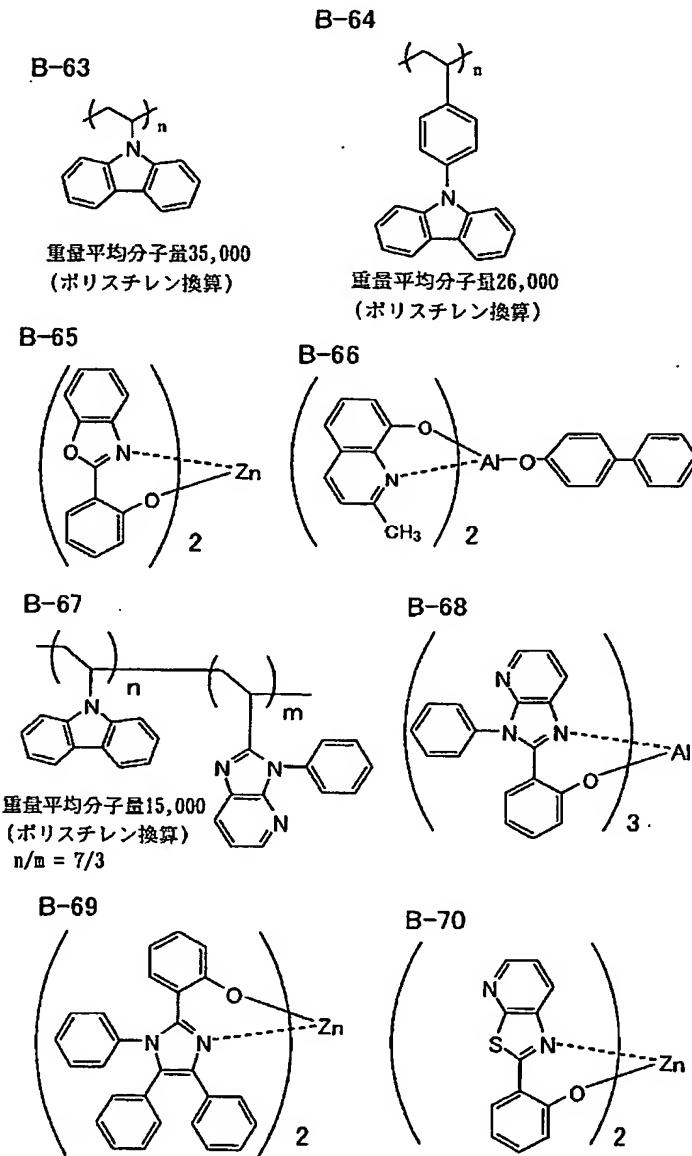
重量平均分子量 32,000
(ポリスチレン換算)



重量平均分子量 110,000
(ポリスチレン換算)

【0084】

【化30】



【0085】

(本発明のEL素子)

本発明のEL素子に関して説明する。本発明のEL素子は、システム、駆動方法、利用形態など特に問わない。

【0086】

本発明のEL素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スプレーコート法、ディップコート法、含浸法、ロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ロールブラッシュ法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、スピンドルコート法、フローコート法、バーコート法、マイクログラビアコート法、エアードクターコート、プレードコート法、スクイズコート法、トランスマスクアーロールコート法、キスコート法、キャストコート法、エクストルージョンコート法、ワイヤーバーコート法、クリーンコート法等）、インクジェット法、印刷法、転写法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法、転写法が好ましい。

【0087】

本発明のEL素子は陽極、陰極の一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0088】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【0089】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上のものを用いる。

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。

陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0090】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）及びそのフッ化物又は酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物又は酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウムーカリウム合金又はそれらの混合金属、リチウムーアルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウムー銀合金又はそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウムーアルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウムー銀合金又はそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。例えば、アルミニウム／フッ化リチウム、アルミニウム／酸化リチウムの積層

構造が好ましい。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常 10 nm ~ $5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、より好ましくは 50 nm ~ $1\text{ }\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは 100 nm ~ $1\text{ }\mu\text{m}$ である。

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法、転写法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百 Ω/\square 以下が好ましい。

【0091】

発光層の材料は、電界印加時に陽極又は正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極又は電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよく、本発明の化合物のほか、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノールの金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン、イリジウムトリスフェニルピリジン錯体、及び、白金ポルフィリン錯体に代表されるりん光を発する遷移金属錯体、及び、それらの誘導体等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常 1 nm ~ $5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、より好ましくは 5 nm ~ $1\text{ }\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは 10 nm ~ 500 nm である。

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷

法、LB法、転写法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0092】

発光層は一つであっても複数であっても良く、それぞれの層が異なる発光色で発光して、例えば、白色を発光しても良い。単一の発光層から白色を発光しても良い。

【0093】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、本発明の化合物、及び、それらの誘導体等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送材料を溶媒に溶解又は分散させてコーティングする方法、インクジェット法、印刷法、転写法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解又は分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹

脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0094】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノールの金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン、及び、それらの誘導体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送材料を溶媒に溶解又は分散させてコーティングする方法、インクジェット法、印刷法、転写法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解又は分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0095】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物

、 SiN_x 、 SiO_xN_y などの窒化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法を適用できる。

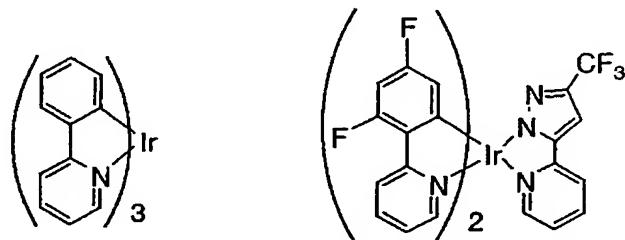
【0096】

【実施例】

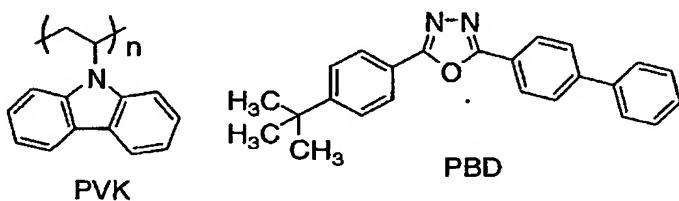
以下に本発明の実施例を述べるが本発明は実施例に限定されない。

【0097】

【化31】

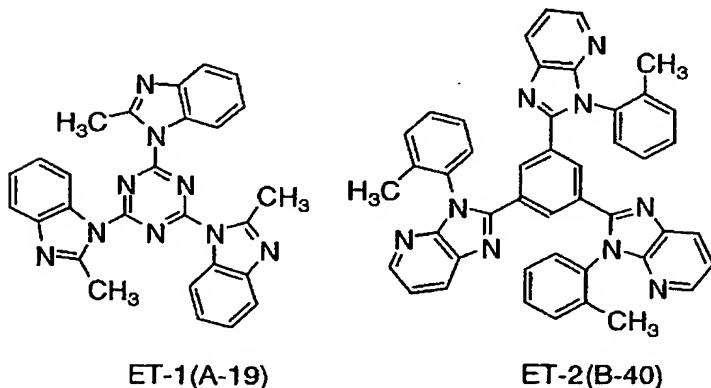
G-1 ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)

G-2



PVK

PBD



ET-1(A-19)

ET-2(B-40)

【0098】

実施例 1

25 mm x 25 mm x 0.7 mmのガラス基板上にITOを150 nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とする。この透明支持基板をエッティング、洗浄する。このITOガラス基板上に、正孔輸送層のBaytron P (PEDOT-PSS溶液 (ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体) /バイエル社製) をスピンドルコートした後、100°Cで1時間真空乾燥する（膜厚約100 nm）。正孔輸送性化合物ポリビニルカルバゾール (PVK) 40 mg、りん光発光化合物G-1 ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) 1 m

g、電子輸送性化合物ET-1 6mg、をクロロフォルム3.8gに溶解し、上記の基板上にスピンドルコートし（膜厚約50-70nm）、100°Cで30分真空乾燥する。この基板上に電子輸送材料ET-2を約36nm、さらにLiFを膜厚約1nmを順に10⁻³~10⁻⁴Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着する。この上にパターニングしたマスク（発光面積が5nm×4nmとなるマスク）を設置し、アルミニウムを膜厚約200nm蒸着して素子を作製する。なお、作製した素子は乾燥グローブボックス内で封止する。

【0099】

実施例2

実施例1の素子において、発光層中に添加する電子輸送材料ET-1の代わりにET-2を用いて、実施例1と同様に素子を作製する。

【0100】

実施例3

実施例1の素子において、G-1の代わりにG-2を用い、さらに蒸着する電子輸送層をET-2の代わりにET-1を用い、実施例1と同様に素子を作製する。

【0101】

比較例1

実施例1の素子において、発光層中に添加する電子輸送材料ET-1を添加せずに、実施例1と同様に素子を作製する。

【0102】

比較例2

実施例1の素子において、発光層中に添加する電子輸送材料ET-1の代わりにPBDを、G-1の代わりにG-2を用い、さらに蒸着する電子輸送層をET-2の代わりにET-1を用い、実施例1と同様に素子を作製する。

【0103】

実施例及び比較例において用いた各素子の発光波長と外部量子効率を求める。すなわち、各素子に、東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400を用いて、直流電圧を各素子に印加し、発光させる。その輝度をトプコン社製輝度計BM-8、発光波長と色度座標を浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA

11を用いて測定する。これらの数値をもとに、輝度換算法により外部量子効率を算出する。以上の結果を下記表にまとめる。

【0104】

【表1】

発光層			電子輸送層	発光波長(nm)	外部量子効率(%)	測定時の輝度(cd/m ²)
ホスト化合物	ゲスト化合物	電子輸送材料				
実施例1 PVK	G-1	ET-1	ET-2	515	16.8	88
実施例2 PVK	G-1	ET-2	ET-2	515	10.6	107
比較例1 PVK	G-1	なし	ET-2	515	6.9	127
実施例3 PVK	G-2	ET-1	ET-1	462	9.2	94
比較例2 PVK	G-2	PBD	ET-1	462	1.3	109

【0105】

さらに各化合物のT₁エネルギー準位の値を下の表に示す。

【0106】

【表2】

化合物	T ₁ 準位(Kcal/mol)
ET-1	68
ET-2	60
PBD	55
PVK	65
G-1	60
G-2	65

【0107】

実施例4

実施例3の素子、及び比較例4の素子を300cd/m²で発光させ、輝度の半減時間をそれぞれ測定した。実施例3の素子は、比較例4の素子に比べて半減時間が約2倍であった。

【0108】

実施例5

ITO基板上にTPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(0-トリル)-ベンジジンを50nm蒸着し、この上に、本発明の化合物A-10 (T₁=65Kcal/mol)と本発明の化合物ET-1と本発明の化合物G-2 (T₁=65Kcal/mol)を65対30対5の比率(質量比)で36nm共蒸着し、この上に、本発明の化合物ET-1を36nm共蒸着した。実施例1と同様に陰極蒸着し、素子作製した。評価した結果、ELmax=465nmの青色発光で外部量子効率12%を得た。

【0109】

実施例6

ET-1の代わりにB-68 (T₁=60Kcal/mol)を用い、また、G-2の代わりにG-1を用い、実施例1と同様に素子作製し評価した。その結果、ELmax=520nmの緑色発光で外部量子効率18%を得た。

【0110】

比較例3

PVK40mg、PBD12mg、G-1 (T₁=60Kcal/mol) 1mgをジクロロエタン2.5mlに溶解し、ITO基板上にスピンドルコートした(2000rpm, 20秒)。実施例1と同様に陰極蒸着し、素子作製した。評価した結果、ELmax=515nmの緑色発光で外部量子効率は3%であった。

【0111】

比較例4

特開2002-305085の実施例3に記載の赤色EL素子の赤色りん光材料(PtOEP)の代わりに、緑色発光材料G-1を用い、素子を作製した。ITO基板上に銅フタロシアニンを20nm蒸着し、この上にα-NPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α-ナフチル)-ベンジジン)を30nm蒸

着し、この上に、BA1q₂（ビス（8-ヒドロキシ-2-メチルキノリナト）-ビフェニルオキシアルミニウム錯体 $T_1 = 55\text{ Kcal/mol}$ 以下）と α -NPD（ $I_p = 5.5\text{ eV}$ 、 $T_1 = 57\text{ Kcal/mol}$ 以下）とG-1を20対80対4の比率（質量比）で20nm共蒸着し、この上に、BA1q₂を10nm蒸着し、この上に、Alq（トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム錯体）を40nm蒸着した後、実施例1と同様に陰極蒸着し、素子作製した。評価した結果、 $EL_{max}=515\text{nm}$ の緑色発光を得、外部量子効率6%を得た。

【0112】

比較例5

G-1の代わりに青色発光材料G-2を用い、比較例4と同様に素子作製・評価した。 $EL_{max}=465\text{nm}$ の青色発光を得、外部量子効率3%を得た。

【0113】

以上の結果から本発明の高 T_1 値を有する電子輸送材料を発光層中に添加した素子は、PBDを発光層中に添加した素子、及び発光層に2種の化合物しか含有しない素子より外部量子効率が高い。またエネルギーレベルを規定した本発明の素子は、高効率発光で、青色及び／又は緑色発光可能である。

【0114】

【発明の効果】

本発明によれば、緑色又は青色発光可能である、高い発光輝度、高い外部量子効率を示し、かつ耐久性に優れた発光素子を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率緑色又は青色発光可能である、高い発光輝度、高い外部量子効率を示し、かつ耐久性に優れた有機EL素子を提供する。

【解決手段】 一対の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層中に少なくとも一つの電子注入輸送化合物と、少なくとも一つの正孔注入輸送化合物と、及び少なくとも一つの緑色又は青色りん光発光化合物とを含有し、電子注入輸送化合物、及び正孔注入輸送化合物の最低三重項励起子のエネルギー値（ T_1 値）は、緑色又は青色りん光発光化合物の T_1 値と等しいかそれ以上である有機電界発光素子。

【選択図】 なし

ページ： 1/E

特願 2002-381014

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社